

УДК 628.34

*Третьяченко Дарья Константиновна, Магистр кафедры
Штепа Виктория Дмитриевна, Магистр кафедры
Авина Светлана Ивановна, Кандидат технических наук,
старший преподаватель кафедры*

*Гринь Григорий Иванович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры
Кафедра химических технологий неорганических веществ, катализа и экологии
Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
Харьков, Украина*

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ЦИАНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Аннотация. В статье рассмотрено применение и влияние цианистых соединений на окружающую среду. Подчёркнута необходимость извлечения цианистых соединений из отработанных растворов различных предприятий. Описаны методы очистки сточных вод от цианистых соединений с их преимуществами и недостатками.

Ключевые слова: цианиды; цианистые соединения; очистка; щелочь; кислота.

*Tretiachenko Daria K., Master of the Department
Shtepa Viktoriia D., Master of the Department*

Avina Svitlana I., PhD of technical Sciences, senior lecturer

*Gryn Hryhoriy I., Doctor of technical sciences, professor. Professor of the Department
Department of chemical technologies of inorganic substances, catalysis and ecology
National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"
Kharkiv, Ukraine*

MODERN METHODS FOR CLEANING WASTE WATER FROM CYANICAL COMPOUNDS

Annotation. At the time of writing, the significance of these compounds was determined. The need to extract cyanide compounds from waste solutions was emphasized. Various regeneration methods are described with their advantages and disadvantages.

Key words: cyanides; cyanide compounds; regeneration; alkalis; acid.

Цианид – это общее название для абсолютно всех химических соединений, содержащих такую цианидную группу, как CN. В природе встретить цианид практически невозможно, а если и встречается, то в довольно низких концентрациях.

Цианиды являются промышленно полезными материалами, которые используют в различных областях, например, при нанесении покрытий способом электроосаждения, в обработке шламов пульп, суспензий, сульфидной руды при флотации, в процессах дубления и т.д. Широкое применение цианиды нашли в промышленности при переработке металлов, при производстве органических химикатов, пластика и извлечения золота из руды.

Однако, соединения, содержащие цианидную группу, являются токсичными, и это не оспоримый факт. Поэтому в связи с широким применением их в промышленности, отходами которых являются отработанные растворы, необходимо правильно извлекать цианистые соединения без нанесения вреда окружающей среде. Так же необходимость извлечения цианидов обусловлена:

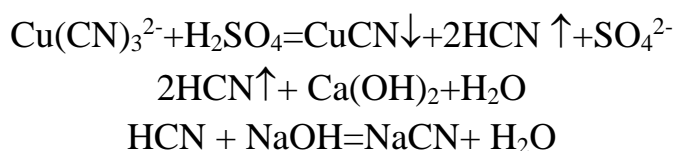
- снижением расходов на детоксикацию пустых пород;
- рентабельной переработкой цианида, что позволит снизить общие ежегодные затраты, связанные с приобретением и поставкой нового цианида;
- увеличение прибыли, в результате образования пригодного для продажи продукта из отходов;
- более точное соблюдение законодательства по защите окружающей среды;
- повышение социальной ответственности в результате применения более эффективных процедур транспортирования цианида[1].

Известно немало методов извлечения цианидов из отработанных растворов химических предприятий. Однако, в статье же рассмотрим наиболее современные методы, их достоинства и недостатки.

ARV-процесс

Среди процессов рециклинга цианида AVR-процесс (подкисление - возгонка - ренейтрализация) был открыт одним из первых. Этот процесс включает несколько стадий:

1. Подкисление растворов до значений $\text{pH} < 7$ добавляя H_2SO_4 ;
2. Образование HCN и улетучивание его с воздухом;
3. Нейтрализация газообразного HCN щелочью (например, NaOH или $\text{Ca}(\text{OH})_2$) до достижения значений $\text{pH} > 10,5$.



До 67 % цианида восстанавливается в виде газообразного цианида водорода HCN , который в последующем абсорбируется в растворе едкого натрия NaOH или кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Медь оседает в виде одновалентной циан-соли CuCN , которая является токсичной, связывает до 33 % цианистых комплексов и не является товарным продуктом.

Преимуществами данного метода являются:

- Высокая скорость извлечения цианида;
- Единственное, на современном рынке, крупномасштабное коммерческое оборудование для восстановления цианида;
- Технология, прошедшая длительные испытания.

Недостатками:

- Большие экономические затраты на обслуживание системы;
- Не пригодна для отходов с высоким содержанием некоторых соединений цианидов меди;

- Обработанные твердые пустые породы могут содержать высокий уровень цианида (CuCN), что не допустимо для выбросов в окружающую среду;
- Повышению страховых ставок в результате образования HCN во время процесса.

MNR-процесс

Процесс, разработанный MNR, пригоден для отходов, содержащих комплексы цианида меди. В процессе MNR сульфидные ионы добавляются в цианидный раствор вместе с кислотой. Процесс включает такие стадии:

1. Твердо-жидкостная сепарация для получения раствора CuCN ;
2. Введение в раствор водорастворимых сульфидов (NaHS или Na_2S). Реагенты вводят в соответствии с концентрацией меди в растворе;
3. Подкисление раствора серной кислотой до pH менее 5 с целью осаждения меди, проводят в реакторе при перемешивании. Получаемый при этом сульфид меди извлекается посредством фильтрации, цианистый водород возгоняется и абсорбируется щелочью. Все реакции осуществляют под давлением 1,5-15 бар;
4. После реактора, образовавшаяся пульпа поступает на пресс-фильтр;
5. Фильтрат, содержащий цианид подщелачивают до необходимого значения pH. Для этого при перемешивании в смесителе добавляется известковое молоко или каустическую соду. После достижения $\text{pH} > 10,5$ раствор доукрепляется цианидом натрия, в соответствии с содержанием, необходимым для проведения растворения, например щелочного выщелачивания, и рециркулирует в процессе цианирования.

Вся система находится под давлением, которое предотвращает улетучивание HCN . Воздушные потоки с HCN нейтрализуются NaOH . Регенерация цианида составляет около 90 %.

Преимущества:

- Очень высокая степень извлечения;
- Осадком является подлежащий продаже сульфид меди;
- Меньший объем кислоты, что обусловлено осуществлением реакции при низшем показателе pH.

Недостатки:

- Новая технология не имеет подтверждения в результате широкого применения

SART – процесс

SART-процесс является видоизмененным процессом AVR-процесса и разработан был в 90-е годы прошлого века, также похож на MNR -процесс. SART-процесс применяется в ситуациях, когда в хвостах цианирования (или оборотных растворах) содержатся высокие концентрации меди (или цинка) в виде цианидных комплексов. Металлы осаждаются из растворов

придобавлении сульфид - ионов и серной кислоты (рН 4-5). Осадок отделяется путем сгущения и фильтрования, а раствор нейтрализуется и возвращается в цикл выщелачивания.

В SART-процессе объем пульпы, поступающей на пресс-фильтр уменьшен на 99 %, сокращая тем самым затраты на фильтрование и риск, связанный с данной операцией. Процесс управляем, и полная технологическая схема SART-процесса была испытана на пилотной установке предприятия Newcrest's Telfer (Западная Австралия 2001). Однако, технологию испытывали в течение нескольких месяцев и данных о промышленном внедрении нет. SART-процесс приводит к образованию практически чистого сульфида меди. Обычно осаждается минимальное количество цианида (<0,15 %).

Hannah- процесс

Новый процесс Hannah для извлечения цианида был разработан компанией SGS. В ходе процесса используется технология сильноосновной смолы для извлечения свободных радикалов цианида, а также металлокомплексов цианида из пустых пород. Однако, пока детали процесса не могут быть опубликованы, так как процесс находится в стадии получения заявки на патентное изобретение. В ходе данного процесса возможно обрабатывать хвосты, содержащие как цинк, так и медь в виде WAD - цианидных комплексов, и получать продукт, содержащий Zn и Cu.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ:

1. Меретуков М.А., Орлов А.М. *Металлургия благородных металлов: зарубеж. опыт.* М.: Металлургия, 1991. 415 с.
2. Smith A. and Mudder T. *The chemistry and treatment of Cyanidation Wastes.* London: Mining journal books limited, 1991. 345 p.
3. Lorosch, J. *Process and Environmental chemistry of cyanidation* Frankfurt am Main: Degussa AG, 2001. 504 p.

Научный руководитель – Авина С. И.